



کارایی لجن کلرور فریک تصفیه خانه آب در حذف رنگ متیلن بلو از محلول‌های آبی

مجتبی افشارنیا^۱، محمود شمس^۲، علی اکبر دهقان^۲، حسین علیدادی^۲، صدیقه مجیدیان^۳، نجمه افشار کهن^{۳*}

۱- گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی گناباد، گناباد، ایران

۲- گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، مرکز تحقیقات عوامل اجتماعی موثر بر سلامت، دانشگاه علوم پزشکی مشهد، مشهد، ایران

۳- کمیته تحقیقات دانشجویی، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی گناباد، گناباد، ایران

چکیده	مقاله پژوهشی اصیل
مقدمه امروزه رنگ‌های مصنوعی به طور گسترده در صنایع مختلفی از قبیل نساجی، کاغذ، چرم، مواد غذایی و صنایع آرایشی مورد استفاده قرار می‌گیرند. فاضلاب‌های رنگی به دلیل ایجاد مشکلات زیست محیطی گوناگون باید قبل از تخلیه به محیط زیست، بطور موثر تصفیه شوند. هدف از این مطالعه بررسی امکان استفاده از لجن کلرور فریک تصفیه خانه آب در حذف رنگ متیلن بلو از فاضلاب سنتتیک بود. مواد و روش‌ها مطالعه حاضر در مقیاس آزمایشگاهی روی نمونه‌های سنتتیک رنگ در سیستم ناپیوسته انجام گرفت. اثر متغیرهای مهم در فرایند (pH، دز، زمان تماس، غلظت اولیه رنگ) و همچنین مطالعه ایزوترم و سنتتیک فرایند مورد بررسی قرار گرفت. جاذب مورد استفاده لجن خشک شده در دمای ۱۰۵ درجه سانتیگراد کلرورفریک بود که از یک تصفیه خانه آب در حال بهره‌برداری تهیه گردید. یافته‌ها حداکثر راندمان حذف رنگ متیلن بلو از محلول در pH بهینه برابر ۱۱، زمان تماس ۹۰ دقیقه، دوز جاذب ۴ گرم بر لیتر و غلظت اولیه ۲۵ میلی گرم بر لیتر مشاهده شد. تبعیت حذف متیلن بلو از مدل کینتیکی شبه درجه ۲ و مدل ایزوترم فروندلیچ نشان داد مرحله جذب به عنوان مرحله کنترل کننده فرایند مطرح بوده و بعلاوه جذب رنگ توسط لجن تصفیه خانه بصورت چند لایه و هتروژن است. نتیجه‌گیری نتایج آزمایشات نشان داد که لجن خشک شده تصفیه خانه آب از پتانسیل بالایی جهت حذف مولکول‌های رنگ متیلن بلو از نمونه‌های آب آلوده برخوردار است. کلیدواژه‌ها لجن کلرور فریک، متیلن بلو، ایزوترم، سینتیک، جذب	تاریخ دریافت: ۹۶/۱۰/۱۴ تاریخ پذیرش: ۹۷/۷/۱۲ *نویسنده مسئول: نجمه افشار کهن، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی گناباد، گناباد، ایران تلفن: پست الکترونیک: n.afsharkohan@gmail.com



مقدمه

رشد فزاینده جمعیت به همراه گسترش صنایع کشاورزی مشکلات مربوط به کمبود آب را ایجاد کرده که نیاز به تصفیه و بازیابی مجدد آب مصرفی را می‌طلبد (۱). آلودگی آب با فعالیت‌های انسانی^۱ به خصوص در صنایع مختلف سبب ایجاد مشکلات زیست محیطی و بهداشت عمومی شده که از بین این صنایع نساجی به عنوان یکی از بزرگترین و مهمترین صنایع مصرف کننده آب و تولید کننده پساب خطرناک در جهان به شمار می‌آید (۲).

امروزه در بسیاری از صنایع مثل صنایع غذایی، نساجی و کاغذ سازی از رنگ‌ها جهت اهداف مختلف استفاده می‌شود. صنایع نساجی یکی از صنایعی است که باعث تولید فاضلاب‌های رنگی با حجم نسبتاً بالا می‌شود که خود حاوی انواع رنگ‌ها و مواد شیمیایی مصنوعی دیگر می‌باشد (۳). حدود بیش از ۱۰۰۰۰۰ نوع رنگ تجاری در جهان وجود دارد و تخمین زده می‌شود که سالیانه، حدود ۷۰۰۰۰ تن رنگ در خروجی صنایع نساجی و سایر صنایع مرتبط وارد محیط زیست گردد که حدود ۱۰-۵۰ درصد از این رنگ‌ها در پساب صنایع ظاهر خواهد شد (۴و۵).

ترکیبات رنگی نه تنها زیبایی محیط را ضایع می‌کنند، بلکه با ممانعت از نفوذ نور به داخل جریان‌ها سبب کاهش فتوسنتز شده و اکوسیستم آبی را تحت تأثیر قرار می‌دهند (۶). رنگ‌ها معمولاً به خاطر داشتن ساختار مولکولی حلقوی پیچیده و مقاومت در برابر نور، دما و اکسیدکننده‌ها، زیست تخریب پذیری ضعیفی دارند و در نتیجه برخی از آن‌ها موجب تجمع زیستی در موجودات زنده و ایجاد مشکلات

فراوانی از جمله آلرژی، سوزش پوست، سرطان و جهش در انسان‌ها می‌شوند (۷).

متیلن بلو از رنگ‌های کاتیونی و متداول مورد استفاده در پساب صنایع نساجی است (۸). متیلن بلو رایج‌ترین ترکیب رنگی مورد استفاده به منظور رنگ‌آمیزی پنبه، پشم و ابریشم است (۹و۱۰) که بسیار سمی بوده و موجب سوزش چشم‌ها، مشکلات تنفسی، ایجاد تهوع، استفراغ، تعریق شدید، افزایش ضربان قلب، زردی، شوک، گیجی و نکروز بافت و متهموگلوبینما در انسان‌ها می‌شود (۱۱و۱۲). در این راستا و برای جلوگیری از تخریب محیط زیست و آسیب رسیدن به موجودات زنده، پژوهشگران به دنبال روش‌هایی برای حذف این نوع از آلاینده هستند. حذف رنگ از فاضلاب‌های صنعتی با روش‌های گوناگون نظیر انعقاد و لخته‌سازی، تصفیه بیولوژیکی، اکسیداسیون شیمیایی، ازن زنی، نانو ذرات، فرآیندهای غشایی، تصفیه الکتروشیمیایی، تعویض یون و فرآیند جذب سطحی امکان‌پذیر است (۱۳و۱۴). که طبق پژوهش‌های انجام شده، از بین روش‌های مورد استفاده، به دلیل هزینه بالا و کارایی پایین برخی از آنها و یا غیر قابل اجرا بودن برای طیف وسیعی از آلاینده‌ها، روش جذب مناسب‌ترین روش شناخته شده است (۱۵و۱۶).

مهمترین فواید یک سیستم جذب برای کنترل آلودگی آب شامل سرمایه‌گذاری کمتر در هزینه اولیه، طراحی ساده و بهره‌برداری آسان، مصرف انرژی کمتر، حذف عالی ترکیبات آلاینده‌ها در مقایسه با فرآیندهای مرسوم تصفیه بیولوژیکی است (۶). در روش انعقاد و فیلتراسیون نیز زائادات ثانویه تولیدی زیاد است (۱۷). رنگ‌ها معمولاً در مقابل تجزیه بیولوژیک هوازی مقاوم بوده و با فرآیندهای متداول

^۱ Anthropogenic



این مطالعه به صورت تجربی و در یک راکتور ناپیوسته به حجم ۱۰۰ میلی لیتر و جنس پیرکس در آزمایشگاه شیمی دانشکده بهداشت مشهد انجام گرفت.

مشخصات رنگ متیلن بلو

رنگ متیلن بلو دارای درجه آزمایشگاهی (وزن مولکولی ۳۱۹/۸۵ گرم بر مول و فرمول مولکولی $C_{16}H_{18}N_3SCl$) با حداکثر طول موج جذبی ۶۶۵ نانومتر و درجه خلوص ۹۹ درصد، از شرکت مرک آلمان خریداری شد. این رنگ از دسته رنگ‌های کاتیونی می‌باشد که به عنوان رنگ پایه در صنایع رنگرزی مورد استفاده قرار می‌گیرد.

به منظور محلول سازی، ابتدا محلول استوک ۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر رنگ متیلن بلو با حل کردن مقادیر مورد نظر رنگ و آب مقطر تهیه گردید و غلظت‌های کاری با رقیق-سازی مقادیر مورد نظر از محلول استوک در آب مقطر تهیه شد.

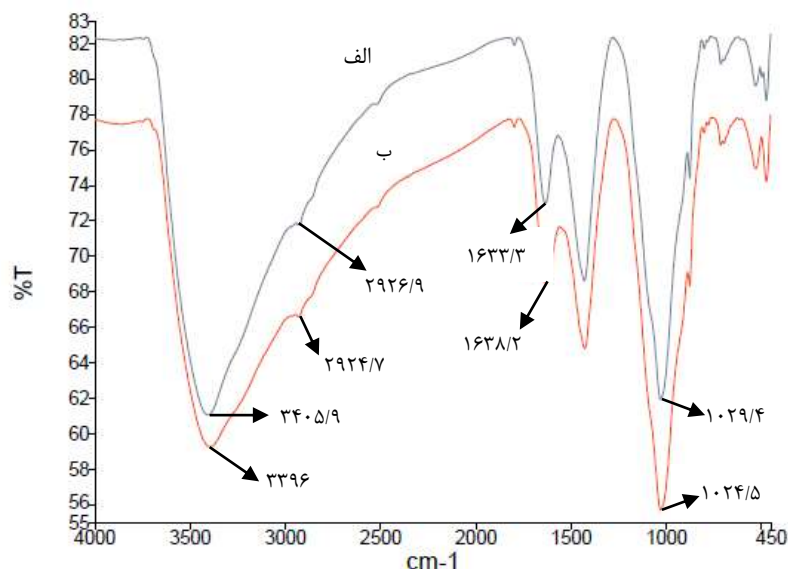
آماده‌سازی جاذب و روش‌های آنالیز

لجن مورد استفاده در این مطالعه از مخزن جمع‌آوری لجن حوضچه پولساتور تصفیه خانه آب سد دوستی مشهد تهیه و در دمای ۱۰۵ درجه سانتیگراد به مدت ۲۴ ساعت کاملاً خشک گردید. لجن خشک شده با هاون چینی کاملاً پودر گردید و پس از عبور از الک استاندارد ASTM با اندازه مش ۵۰ به عنوان جاذب مورد استفاده قرار گرفت. این پودر در طول مدت انجام آزمایشات در یک ظرف در بسته در آزمایشگاه نگهداری شد.

بیولوژیک حذف نمی‌شوند. فرآیندهای غشایی نیز هزینه بر بوده و راهبری آن نیاز به نیروی متخصص جهت بهره‌برداری دارد. کاربرد روش اکسیداسیون شیمیایی در مقیاس‌های بزرگ در صنایع امکان‌پذیر نیست (۱۸). بنابراین برای تصفیه پساب‌های حاوی ترکیبات رنگی عمدتاً از روش‌های غیر معمول، مثل جذب این ترکیبات بر روی جاذب‌های مختلف استفاده می‌شود (۱۹).

کربن فعال کاربرد زیادی در جذب آلاینده‌های آلی دارد اما این ماده بسیار گران قیمت می‌باشد. لذا جستجو برای جاذب‌های ارزان قیمت که ظرفیت بالایی در حذف رنگ داشته باشند بسیار مورد توجه بوده است (۲۰ و ۲۱). در مطالعه‌ای که بر روی جاذب سنتز شده از پوست نارگیل در حذف رنگ متیلن بلو انجام شد نتایج بیانگر کارایی مناسب (بالای ۹۹ درصد) این جاذب در حذف رنگ از محلول‌های آبی بود (۲۲)؛ همچنین استفاده از پوست پرتقال (۷)، سبوس گندم (۲۳)، برگ چای (۲۴) و پوست میوه تمره‌ندی (۲۵) به دلیل هزینه پایین، دسترسی فراوان و سازگار بودن با محیط زیست به عنوان جاذب‌های مناسبی برای حذف رنگ‌ها از پساب شناخته شده‌اند (متوسط کارایی ۹۰ درصد). در این پژوهش از لجن کلرورفریک تصفیه خانه آب سد دوستی برای حذف رنگ متیلن بلو استفاده شد.

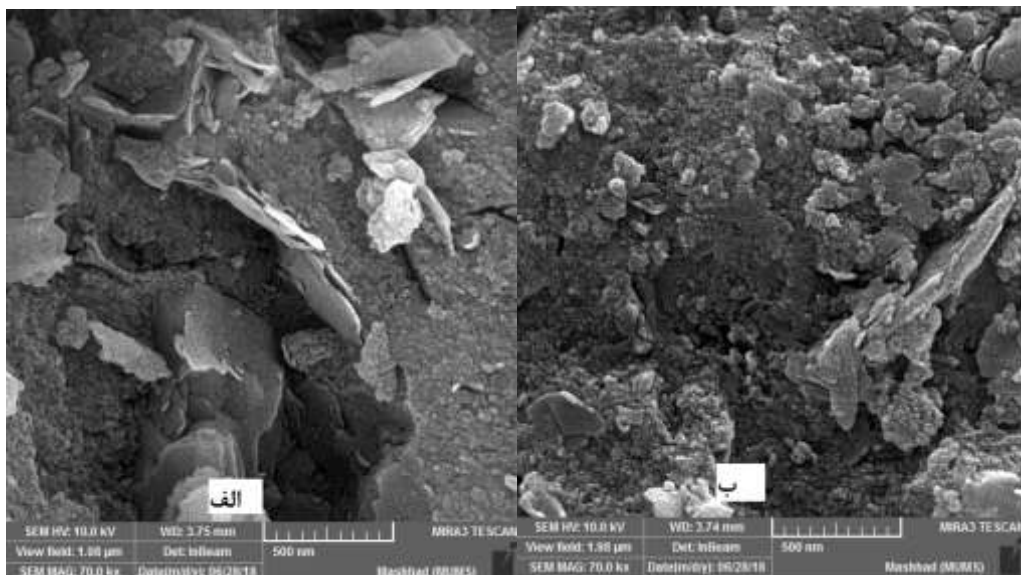
مواد و روش‌ها



شکل ۱- طیف مادون قرمز جاذب لجن کلرور فریک قبل از حذف رنگ متیلن بلو (الف) و (ب) بعد از حذف رنگ متیلن بلو

همان طور که طیف مادون قرمز نشان می‌دهد پیک‌های جذب در جاذب قبل از جذب به ترتیب از ۳۴۰۵/۹، ۱۶۳۳/۳، ۱۶۳۸/۲، ۱۰۲۹/۴ و ۱۰۲۴/۵ cm^{-1} به ۲۹۲۶/۹، ۲۹۲۴/۷ cm^{-1} بعد از جذب تغییر یافته است. کلیه این تغییرات از جذب رنگ متیلن بلو بروی جاذب لجن کلرور فریک حکایت دارد.

شکل ۲- تصاویر میکروسکوپ الکترونی جاذب لجن کلرور فریک قبل از حذف رنگ متیلن بلو (الف) و (ب) بعد از حذف رنگ متیلن بلو



شکل ۲- تصاویر میکروسکوپ الکترونی جاذب لجن کلرور فریک قبل از حذف رنگ متیلن بلو (الف) و (ب) بعد از حذف رنگ متیلن بلو



درجه دوم و نفوذ بین ذره‌ای مطابقت داده شد که در ادامه هر مدل معرفی می‌گردد.

فرم خطی سینتیک شبه مرتبه اول به صورت زیر ارائه می‌شود:

معادله ۲

$$\text{Log}(q_e - q_t) = \text{Log} q_e - \frac{k_1}{2.303} \cdot t$$

که در آن q_e و q_t مقدار رنگ جذب شده روی جاذب به ترتیب در زمان تعادل و در زمان t (mg/g) است. t زمان (دقیقه) و مقدار k_1 (L/min) ثابت سرعت جذب شبه مرتبه اول است. نمودار مقادیر $\text{Log}(q_e - q_t)$ در مقابل t رابطه‌ای خطی را ارائه می‌دهد. مقادیر k_1 و q_e به ترتیب از شیب و عرض از مبدأ این نمودار قابل محاسبه شده است.

معادله خطی سینتیکی شبه مرتبه دوم که بر پایه ظرفیت جذب می‌باشد، به شرح زیر ارائه شده است:

معادله ۳

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t$$

که در آن k_2 ثابت سینتیکی شبه مرتبه دوم (g/mg. Min) و t زمان (دقیقه) است. در این معادله از شیب و عرض از مبدأ نمودار t/q_t در مقابل t ، به ترتیب ظرفیت جذب تعادلی q_e و k_2 محاسبه می‌شوند (۲۷).

مدل‌های بر پایه نفوذ عبارتند از مدل‌های نفوذ درون ذره‌ای، نفوذ غشای خارجی و نفوذ درون حفره‌ای

مدل نفوذ درون ذره‌ای

نفوذ درون ذره‌ای از جمله مدل‌های سینتیکی بر پایه نفوذ است؛ که برای توصیف جذب‌های چندمرحله‌ای (به طور کلی

سطح لجن کلرور فریک قبل از جذب ورقه‌ای می‌باشد در حالیکه بعد از جذب رنگ متیلن بلو، سطح ناهموار و انباشته شده است که تصاویر میکروسکوپ الکترونی گویای این مطلب است.

انجام آزمایشات جذب

به منظور انجام آزمایشات جذب، در هر مرحله ۱۰۰ میلی لیتر محلول متیلن بلو دارای غلظت مشخص تحت pH و در معین داخل ارلن مایر ۲۵۰ سی سی ریخته شد و در درجه حرارت آزمایشگاه به وسیله همزن مغناطیسی با سرعت ۳۰۰ rpm مخلوط گردید. سپس از محلول در فواصل زمانی مختلف ۱۰ میلی لیتر نمونه برداشت گردید و بعد از سانتریفوژ به مدت ۱۵ دقیقه، غلظت رنگ باقی مانده در نمونه‌ها توسط دستگاه اسپکتروفتومتر UV/Vis مدل T80 در طول موج ۶۷۰ نانومتر اندازه‌گیری شد.

برای تنظیم pH از محلولهای ۰/۱ نرمال NaOH و HCl استفاده گردید. سپس درصد حذف رنگ طبق معادله ۱ محاسبه گردید:

معادله ۱

$$\text{Dye removal (\%)} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100$$

در این معادله C_0 و C_t به ترتیب غلظت اولیه رنگ و غلظت رنگ در زمان t (min) بر حسب میلی گرم بر لیتر می‌باشد.

محاسبه سینتیک

به منظور تهیه اطلاعاتی در مورد عوامل موثر بر سرعت واکنش، ارزیابی سینتیک واکنش‌ها ضروری است (۲۶). سینتیک جذب برای تعیین مکانیسم کنترل فرایندهای جذب سطحی استفاده می‌شود. در این مطالعه داده‌های حاصل از سینتیک با سه مدل متداول شبه درجه اول، شبه



ابتدا انتقال مولکول‌های جذب شونده از فاز آبی به سطح ذرات جامد و سپس نفوذ مولکول‌های جسم حل شونده به درون فضای داخلی ذرات جامد (و نیز جذب‌های رقابتی به کار می‌رود، معمولاً به شرح زیر بیان شده است:

معادله ۴

$$qt = k_p \cdot t^{0.5} + c$$

که در آن k_p ثابت سرعت نفوذ درون ذره ای ($\text{mg/g} \cdot \text{min}^{0.5}$) و C بر حسب میلی گرم بر گرم، عرض از مبدأ است و نشان دهنده اثر (ضخامت) لایه مرزی (که تعیین کننده افزایش یا کاهش میزان نفوذ درون ذره‌ای است). شیب خط رگرسیون دوم q_t در مقابل $t^{0.5}$ ، پارامتر k_p را حاصل می‌کند.

محاسبه ایزوترم

مطالعه ایزوترم‌های جذب می‌تواند توصیف کننده چگونگی وقوع واکنش بین ماده جذب شونده با ماده جاذب باشد (۹). در واقع مطالعه ایزوترم فراهم کننده ارتباط بین غلظت رنگ در محلول و مقدار رنگ جذب شده بر سطح فاز جامد بوده در شرایطی که هر دو فاز در حال تعادل با یکدیگر قرار دارند.

ایزوترم‌های جذب، روابط و معادلات ریاضی تهیه شده برای تشریح حالت تعادل جز جذب شونده بین فاز جامد و سیال است. مهمترین مدل‌های جذب، شامل مدل خطی ایزوترم لانگمویر، مدل فروندلیچ، مدل تمکین و مدل دابینین-رادوشکوویچ هستند. سه مدل اول در جذب شیمیایی نیز کاربرد دارند. تبعیت هر مدل با رسم منحنی مربوط به هر

تعادل و بررسی ضریب همبستگی مدل R^2 با نتایج تجربی مشخص می‌گردد.

ایزوترم فروندلیچ

این ایزوترم یک معادله تجربی است و می‌تواند نشان دهد که انرژی جذب حین اشغال شدن مراکز جذب کننده یک جاذب، به طور نمایی کاهش می‌یابد.

معادله ۵

$$q_e = K_F C_e^{1/n}$$

که در این معادله k_f و $1/n$ ثابت های جذب فروندلیچ مربوط به ظرفیت و شدت جذب می‌باشند. ثابت‌های تعادل فروندلیچ با ترسیم نمودار $\ln q_e$ در برابر $\ln C_e$ بر اساس داده‌های تجربی عرض از مبدأ منحنی حاصل تحت عنوان K_F و شیب خط تحت عنوان $1/n$ حاصل می‌شود. معادله فروندلیچ، برای تعیین ثابت‌های جذب فروندلیچ به صورت زیر می‌تواند خطی شود.

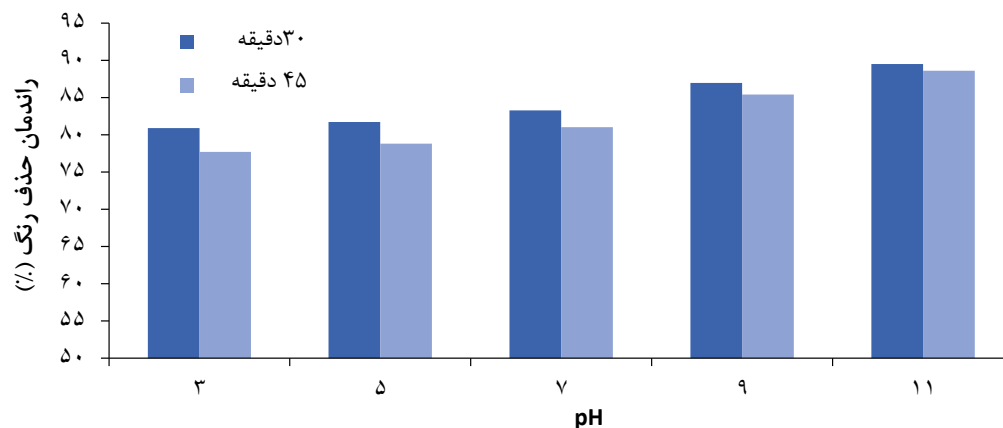
معادله ۶

$$\text{Log } q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e$$

یافته‌ها

تأثیر pH اولیه

به منظور بررسی اثر pH بر میزان حذف رنگ متیلن بلو، تغییرات این پارامتر در محدوده ۳-۱۱ با غلظت اولیه رنگ ۵۰ میلی گرم بر لیتر، مقدار دوز جاذب ۲ گرم بر لیتر و زمان تماس ۳۰ و ۴۵ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصله نشان داد با افزایش pH محلول، میزان حذف رنگ از ۷۷/۶۹ به ۸۸/۶ درصد افزایش یافته است (نمودار ۱).

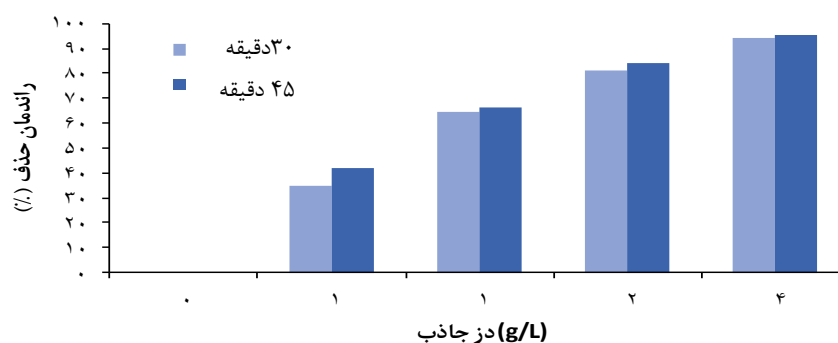


نمودار ۱- تاثیر pH در حذف رنگ متیلن بلو (غلظت متیلن بلو ۵۰ mg/L، دز جاذب ۲ g/l و زمان ۳۰ و ۴۵ دقیقه).

رنگ ۵۰ میلی گرم بر لیتر و pH برابر ۷ پرداخت. نتایج حاصله نشان داد با افزایش دز جاذب، میزان حذف رنگ از ۳۴/۴۹ به ۹۴/۰۱ درصد افزایش یافته است (نمودار ۲).

تاثیر دز جاذب

مطالعه حاضر به بررسی تاثیر دز جاذب در محدوده ۰/۵-۴ گرم بر لیتر در حذف رنگ متیلن بلو توسط لجن خشک شده کلرورفریک تصفیه خانه آب سد دوستی با غلظت اولیه



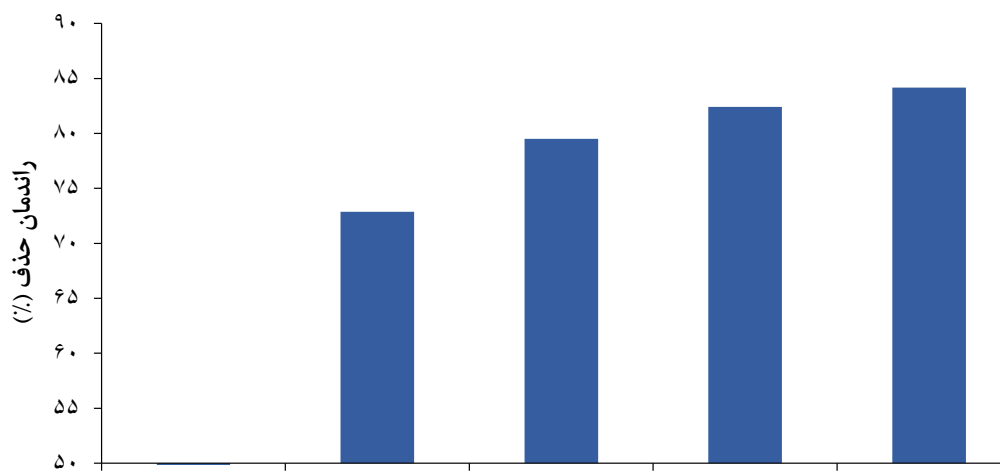
نمودار ۲- اثر مقدار جاذب در حذف رنگ متیلن بلو (غلظت متیلن بلو ۵۰ mg/L، pH برابر ۷)

تاثیر زمان تماس



گرم در لیتر میزان حذف رنگ متیلن بلو از ۷۲/۸۸ به ۸۶/۰۵۱ درصد افزایش یافت (نمودار ۳).

با افزایش زمان تماس از ۱۵ تا ۹۰ دقیقه، در غلظت اولیه رنگ ۵۰ میلی گرم بر لیتر، pH برابر ۷ و مقدار دز جاذب ۲



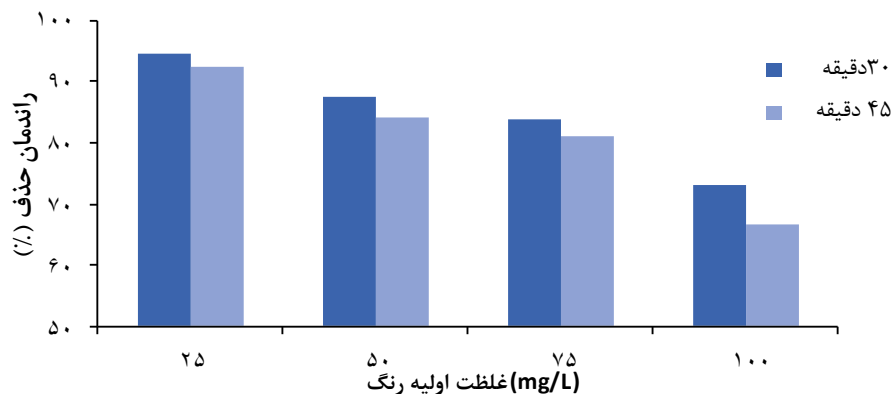
نمودار ۳- اثر زمان تماس در حذف رنگ متیلن بلو (غلظت متیلن بلو ۵۰ mg/l، pH برابر ۷)

محاسبه ضرایب سینتیکی به منظور تعیین مکانیسم کنترل فرایندهای جذب سطحی طبق سه مدل متداول شبه درجه اول، شبه درجه دوم و نفوذ بین ذره‌ای محاسبه شد. نتایج حاصله نشان می‌دهد بیشترین میزان تطابق در مدل شبه درجه دوم ($R^2=0/99$) است. ضرایب محاسبه شده در هر مدل در جدول ۱ نمودار ۵ نشان داده شده است. نمودار ۵ مدل‌های سینتیکی فیت شده روی داده‌های حذف متیلن بلو توسط لجن کلرور فریک را نشان می‌دهد.

تأثیر غلظت اولیه رنگ

با افزایش غلظت اولیه رنگ از ۲۵-۱۰۰ میلی گرم بر لیتر در شرایط مقدار جاذب ۲ گرم بر لیتر، pH برابر ۷ و زمان تماس ۳۰ دقیقه میزان حذف رنگ از ۹۲/۲۷ به ۶۶/۵۹ درصد کاهش می‌یابد. نتایج حاصله نشان داد بیشترین میزان حذف رنگ در غلظت ۲۵ میلی گرم بر لیتر می‌باشد (نمودار ۴).

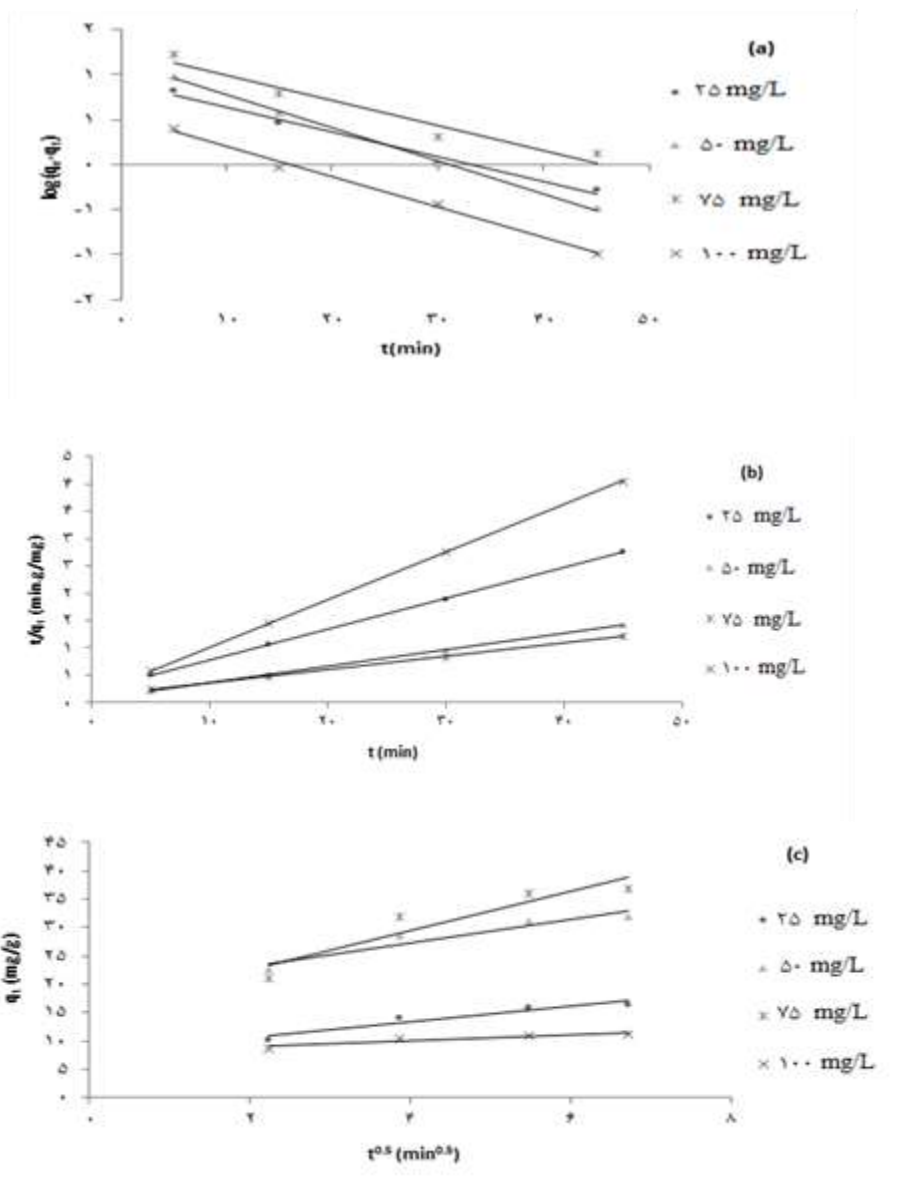
سینتیک جذب



نمودار ۴- اثر غلظت اولیه رنگ در میزان حذف رنگ متیلن بلو (pH برابر ۷ و دز جاذب ۲ گرم بر لیتر).

جدول ۱- ضرایب مدل‌های کینتیکی مورد استفاده در بررسی کینتیکی جذب متیلن بلو با لجن تصفیه خانه آب

شبه مرتبه اول			شبه مرتبه دوم			نفوذ درون ذره‌ای		$q_e, \text{exp}[\text{mg/g}]$	$C_0[\text{mg/L}]$	
$\text{Log}(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} \cdot t$			$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t$			$q_t = k_p \cdot t^{0.5} + c$				
C	k_p	R^2	$q_e, \text{cal}[\text{mg/g}]$	$K_2[\text{min-1}]$	R^2	$q_e, \text{cal}[\text{mg/g}]$	$K_p[\text{mg/g. min-0.5}]$	R^2		
۸/۱۳۲۴	۰/۴۳۹۱	۰/۸۶	۱۱/۵۲	۰/۰۵	۱	۵۲۸۰/۴۴	-۰/۵	۰/۶۱	۱۱/۲۰	۲۵
۸/۵۳۳۴	۱/۱۷۵۵	۰/۸۹	۱۷/۹۶	۰/۰۱	۰/۹۹	۱۶۱۵۶/۸۳	-۰/۵	۰/۶	۱۶/۸۸	۵۰
۲۰/۴۱۶	۱/۶۸۶۴	۰/۸۶	۳۳/۵۰	۰/۰۱۲	۱	۱۹۶۳۶/۹۶	۰/۵۰۱۶	۰/۶۲	۳۲/۱۲	۷۵
۱۷/۶۴۴	۲/۸۹۴۷	۰/۸۴	۴۰/۷۰	۰/۰۰۵۶	۰/۹۹	۲۱۵۲۶/۸۵	۰/۴۶۹۰	۰/۶	۳۸/۰۱	۱۰۰



نمودار ۵- (a) مدل سنتیکی شبه مرتبه اول، (b) شبه مرتبه دوم و (c) مدل سنتیکی نفوذ درون ذره ای برای جذب متیلن بلو روی لجن تصفیه خانه فاضلاب (2 mg/L در pH = 7)

ایزوترم جذب

مقدار رگرسیون R^2 هر یک از ایزوترم‌ها، مشخص می‌شود که

مدل فروندلیچ بیشترین تطابق را با داده‌های بدست آمده

داده‌های جذب تعادلی با ایزوترم‌های لانگمویر، فروندلیچ،

تمکین و دابینین-رادوشکویچ تطبیق داده شدند. با توجه به



دارد $R^2=0.9502$ و بهترین مدل در جذب سطحی رنگ متیلن بلو توسط جاذب مورد مطالعه می باشد. ضرایب ثابت و ضرایب همبستگی ایزوترم های مورد بررسی در جدول ۲ آمده است.

جدول ۲- مدل های ایزوترمی برای جذب رنگ متیلن بلو بر روی لجن تصفیه خانه آب

ایزوترم	فرمول	پارامتر
فروندلیچ	$q_e = K_F C_e^{1/n}$	$K_F(\text{mg/g(L/mg)}^{1/n})$ n R^2
		$375/158$ $3/22$ 0.95 $Y=0.218X + 0.117$
لانگمیر	$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e}$	$q_{\max}(\text{mg/g})$ $K_L(\text{L/mg})$ R^2
		$45/88$ 0.186 0.909 $Y=0.3103X + 2.5742$
تمکین	$q_e = \frac{RT}{b} \ln(k_T C_e)$	$k_T(\text{L/mg})$ B_1 R^2
		0.8 $6/57$ 0.84 $Y=6/572 X + 13/56$
داینین-رادوشکوویچ	$=q_m \exp(-\beta \varepsilon^2) q_e$	$q_{\max}(\text{mg/g})$ β R^2
		$28/97$ $1/280$ 0.765 $Y=8/07X + 3/3643$

بحث

فاکتور pH یکی از عواملی است که از طریق تاثیر بر بار سطحی جاذب، ساختار رنگ، درجه یونیزاسیون آلاینده های مختلف و تفکیک گروه های کاربردی بر روی سایت های فعال جاذب اثر گذار می باشد (۲۸). pH محلول، شیمی محیط آبی و پیوندهای سطح جاذب را تحت تاثیر قرار می دهد. لذا pH محلول به عنوان یک پارامتر مهم در طی فرایند جذب رنگ مطرح می باشد (۲۹). همانگونه که گفته شد، میزان حذف رنگ متیلن بلو و pH رابطه مستقیمی با هم دارند؛ بطوریکه بیشترین میزان کارایی حذف رنگ در

pH برابر ۱۱ ثبت شد. با تغییر pH محلول از ۳ تا ۱۱ سطح یون H^+ موجود در محلول کاهش و سطح OH^- افزایش خواهد یافت و به موجب آن میزان یون های مثبت بر روی سطح جاذب افزایش می یابد که مستقیماً بر روی واکنش های الکترواستاتیکی تاثیر می گذارد. به همین دلیل ظرفیت جذب سطحی جاذب ها به میزان زیادی در مقادیر pH پایین کاهش می یابد. این در حالیکه با افزایش pH کنش و واکنش بین جاذب ها و مولکول های رنگی کاتیونی افزایش یافته و در نتیجه ظرفیت جذب سطحی جاذب ها و



میزان حذف رنگ کاتیونی افزایش می‌یابد (۹) که با مطالعات دیگر نیز همخوانی دارد (۳۱).

یکی از پارامترهای مهم در اقتصاد فرایند جذب دز جاذب مورد استفاده است. با افزایش مقدار جاذب میزان رنگ جذب شده در واحد جرم کاهش می‌یابد که علت این امر به این خاطر است که نقاط فعال در جذب اشباع می‌شود و در نتیجه میزان جذب رنگ متیلن بلو در واحد مقدار جاذب کاهش می‌یابد (۳۰). مطالعه نجف پور و همکاران بر روی حذف رنگ متیلن بلو توسط هسته زیتون تلخ نشان داد که با افزایش دز جاذب از ۰/۳۵ به ۰/۸۵ گرم بر لیتر میزان حذف رنگ افزایش یافت (۳۱).

زمان تماس به عنوان یکی از پارامترهای با اهمیت در تعیین حجم راکتور واقعی تصفیه مطرح و لذا در هزینه تصفیه تاثیرگذار می‌باشد. پارامتر زمان تماس نشان داد که با گذشت زمان مقدار رنگ باقیمانده در محلول کاهش می‌یابد. افزایش میزان حذف رنگ با افزایش زمان تماس به علت افزایش احتمال برخورد مولکول‌های رنگ متیلن بلو با سطح جاذب می‌باشد. ظرفیت جذب به علت اینکه سطوح جاذب در زمان‌های اولیه خالی می‌باشد به سرعت افزایش می‌یابد. اما بعد از گذشت مدت زمان این روند به علت پر شدن این سطوح کمتر می‌شود و همچنین بعد از مدت زمان به علت کاهش غلظت رنگ متیلن بلو ظرفیت جذب نیز کاهش اندکی می‌یابد (۳۲). در مطالعه گویتا^۱ و همکاران که بر روی حذف رنگ متیلن بلو توسط زائدات سیب زمینی انجام شد با افزایش زمان تا ۴۵ دقیقه میزان

حذف رنگ نیز به سرعت افزایش یافت (۳۳) که با نتایج مطالعه حاضر همخوانی دارد.

غلظت اولیه متیلن بلو تاثیر قابل ملاحظه‌ای بر راندمان حذف داشته است. کاهش راندمان حذف به علت افزایش غلظت رنگ به این دلیل می‌باشد که تعداد جایگاه‌های جذب بر روی جاذب ثابت است، بنابراین با افزایش غلظت اولیه رنگ سطح جاذب در زمان کوتاه اشباع شده و تعداد جایگاه‌های در دسترس کمتری برای اشغال وجود دارد و همچنین به دلیل دافعه ایجاد شده بین مولکول‌های رنگ میزان جذب کاهش می‌یابد، در نتیجه راندمان کاهش می‌یابد. در مطالعه اردکانی و همکارانش بر روی حذف رنگ متیلن بلو توسط چوب درخت گیلان نیز با افزایش غلظت رنگ متیلن بلو از ۵ به ۲۰ میلی گرم بر لیتر میزان حذف رنگ کاهش یافت (۳۴).

همانگونه که گفته شد، مقادیر بالای ضریب همبستگی $R^2=1$ و برابر بودن تقریبی مقادیر ظرفیت جذب با توجه به این نتایج، فرایند جذب متیلن بلو در تمام مدت زمان جذب از مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم پیروی می‌کند. این نتایج با یافته‌های بدست آمده از مطالعات شهبازی و همکاران در بررسی رفتار سینتیکی حذف متیلن بلو به وسیله خاک اره صنوبر همخوانی دارد (۱۲).

می‌توان نتیجه گرفت که فرایند جذب از مدل سینتیکی شبه درجه دوم پیروی می‌کند. این امر نشان می‌دهد که بیشترین عامل حذف آلاینده توسط جاذب، فرایند شیمیایی می‌باشد. در مطالعه انجام شده توسط کاویتا^۲ و همکارانش حذف رنگ متیلن بلو توسط زائدات میوه از

^۱Gupta

^۲Kavitha



مدل سینتیکی شبه درجه دوم پیروی می‌کند (۳۵). بر طبق نمودار $C-5$ و با توجه به ضریب رگرسیون پایین آن ($R^2=0/86$)، مدل نفوذ درون ذره‌ای در فرآیند جذب رنگ بررسی شده به وسیله لجن کلرور فریک تصفیه خانه آب، به نظر می‌رسد این مدل قادر به توصیف فرآیند نخواهد بود و سیستم جذب گفته شده از این مدل پیروی نمی‌کند و مرحله تعیین کننده سرعت، نمی‌تواند مرحله مربوط به نفوذ رنگ‌ها به درون منافذ جاذب باشد.

نتیجه‌گیری

با توجه به اینکه در سیستم‌های تصفیه آب و فاضلاب مدیریت لجن همواره به عنوان یک چالش مطرح است لذا امکان استفاده از این ماده زائد می‌تواند پیامدهای مثبتی در زمینه اقتصاد فرایند تصفیه و نیز کنترل و مدیریت لجن تصفیه خانه‌ها داشته باشد. مطالعه حاضر نشان داد لجن تصفیه خانه آب می‌تواند به عنوان یک ماده زائد در دسترس، ارزان قیمت و دوستدار محیط زیست برای حذف موثر رنگ متیلن بلو از فاضلاب صنایع مورد استفاده قرار گیرد.

تشکر و قدردانی

بدینوسیله از حمایت معاونت محترم پژوهشی دانشکده بهداشت گناباد و کارشناسان آزمایشگاه شیمی دانشکده بهداشت مشهد و کسانی که در انجام این پژوهش کمک نمودند تشکر و قدردانی می‌گردد.



References

1. Rezaee-Mofrad MR, Miranzadeh MB, Pourgholi M, Akbari H, Dehghani R. Evaluating the efficiency of advanced oxidation methods on dye removal from textile wastewater. *Feyz* 2013;17(1):32-9. [Persian]
2. Conceição V, Bentes Freire F, Querne de Carvalho K. Treatment of textile effluent containing indigo blue dye by a UASB reactor coupled with pottery clay adsorption. *Acta Scientiarum Technology* 2013;35(1):53-8.
3. Zheng Y, Yu S, Shuai S, Zhou Q, Cheng Q, Liu M, *et al.* Color removal and COD reduction of biologically treated textile effluent through submerged filtration using hollow fiber nanofiltration membrane. *Desalination* 2013;314:89-95.
4. Ramavandi B, Leili M. The efficiency evaluation of activated carbon prepared from date stones for removal of methylene blue dye from aqueous solutions. *Journal of Sabzevar University of Medical Sciences* 2014;21(3):502-13. [Persian]
5. Robinson T, McMullan G, Marchant R, Nigam P. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresour Technol* 2001;77(3):247-55.
6. Ansari R, Mosayebzadeh Z. Removal of basic dye methylene blue from aqueous solutions using sawdust and sawdust coated with polypyrrole. *J Iran Chem Soc* 2010;7(2):339-50.
7. Arami M, Limaee NY, Mahmoodi NM, Tabrizi NS. Removal of dyes from colored textile wastewater by orange peel adsorbent: equilibrium and kinetic studies. *J Colloid Interface Sci* 2005;288(2):371-6.
8. Hameed B, Ahmad A. Batch adsorption of methylene blue from aqueous solution by garlic peel, an agricultural waste biomass. *J Hazard Mater* 2009;164(2):870-5.
9. Bazrafshan E, F KM. Evaluation of color removal of Methylene blue from aqueous solutions using plant stem ash of Persica. *Journal of North Khorasan University of Medical Sciences* 2012;4(4):523-32. [Persian]
10. Rahdar S, Ahmadabadi M, Bazrafshan E, Taghavi M, M A. Evaluation of Methylene Blue Removal from Aqueous Solution Using Peanut Shell Powder. *Journal of Shahid Sadoughi University of Medical Sciences* 2016;15(1):36-50. [Persian]
11. Yi J-Z, Zhang L-M. Removal of methylene blue dye from aqueous solution by adsorption onto sodium humate/polyacrylamide/clay hybrid hydrogels. *Bioresour Technol* 2008;99(7):2182-6.
12. Zahedinia S, Shahbazi A, H H. Evaluate the performance of Populus nigra sawdust in the removal of methylene blue from aqueous solutions: isotherms, kinetics and thermodynamics studies. *Modares Civil Engineering Journal (MCEJ)* 2016;16(2):161-72. [Persian]
13. Asgari G, Hoseinzadeh E, TAGHAVI M, Jafari J, Sidmohammadi A. Removal of reactive black 5 from aqueous solution using catalytic ozonation process with bone char. *Jundishapur Journal of Health Sciences* 2012;4(2):21-30. [Persian]
14. Shokouhi R, Jafari SJ, Joshani GH, Taghavi M, Kashitarash Esfahani Z. Study of Adsorption Equilibrium and Kinetics of direct blue 71 by activated red mud from aqueous solutions. *J Health Dev* 2014;3(1):28-37.
15. Muchanyereyi N, Matavire N, Gwatidzo L, Togarepi E. Removal of methylene blue from aqueous solution by dehydrated maize tssels. *Res J Chem Sci* 2014;4(11):5-12.
16. Youssef A, Ahmed A, El-Bana U. Adsorption of cationic dye (MB) and anionic dye (AG 25) by physically and chemically activated carbons developed from rice husk. *Carbon letters* 2012;13(2):61-72.
17. Hasani ZM, Alavi MS, Arami M. Removal of CI Acid Blue 292 using polyaluminum chloride. *Journal of Color Science and Technology* 2008;2(2):87-94. [Persian]
18. Sohrabi M, Ghavami M. Photocatalytic degradation of direct red 23 dye using UV/TiO₂: effect of operational parameters. *J Hazard Mater* 2008;153(3):1235-9.
19. Ncibi M, Mahjoub B, Seffen M. Adsorptive removal of textile reactive dye using Posidonia oceanica (L.) fibrous biomass. *Int J Environ Sci Tech* 2007;4(4):433-40.
20. Gulnaz O, Sahnurova A, Kama S. Removal of Reactive Red 198 from aqueous solution by Potamogeton crispus. *Chemical Engineering Journal* 2011;174(2):579-85.



21. Fanchiang J-M, Tseng D-H. Degradation of anthraquinone dye CI Reactive Blue 19 in aqueous solution by ozonation. *Chemosphere* 2009;77(2):214-21.
22. Low K, Lee C. The removal of cationic dyes using coconut husk as an adsorbent. *Pertanika* 1990;13(2):221-8.
23. Sulak M, Demirbas E, Kobya M. Removal of Astrazon Yellow 7GL from aqueous solutions by adsorption onto wheat bran. *Bioresource technology* 2007;98(13):2590-8.
24. Nasuha N, Hameed B, Din ATM. Rejected tea as a potential low-cost adsorbent for the removal of methylene blue. *J Hazard Mater* 2010;175(1):126-32.
25. Saha P, Chowdhury S, Gupta S, Kumar I, Kumar R. Assessment on the removal of malachite green using tamarind fruit shell as biosorbent. *Clean Soil Air Water* 2010;38(5-6):437-45.
26. Kitis M, Kaplan S, Karakaya E, Yigit N, Civelekoglu G. Adsorption of natural organic matter from waters by iron coated pumice. *Chemosphere* 2007;66(1):130-8.
27. Ramachandran P, Vairamuthu R, Ponnusamy S. Adsorption isotherms, kinetics, thermodynamics and desorption studies of reactive Orange16 on activated carbon derived from Ananas comosus (L.) carbon. *Journal of Engineering and Applied Sciences* 2011;6(11):15-26.
28. Ai L, Zhang C, Liao F, Wang Y, Li M, Meng L, *et al.* Removal of methylene blue from aqueous solution with magnetite loaded multi-wall carbon nanotube: kinetic, isotherm and mechanism analysis. *J Hazard Mater* 2011;198:282-90.
29. Ghanizadeh G, Asgari G. Removal of methylene blue dye from synthetic wastewater with bone char. *ijhe* 2009;2(2):104-13. [Persian]
30. Yousefi Z, Mohammadpour-Tahamtan R-A, Mashayekh-Salehi A. The efficiency of bivalve mollusk shell in removal of lead [Pb (II)] from aqueous solutions by central composite design model (CCD) and optimization of effective parameters. *J Mazandaran Univ Med Sci* 2014;23(108):54-67. [Persian]
31. Najafpoor AA, Davoudi M, Dehghan AA, Bakhti S, Ghaderifar Sh, Ahmadi E. Investigation of Melia azedarach core and fruit adsorbent to remove Methylene blue from synthetic wastewater *Journal of Torbat Heydariyeh University of Medical Sciences* 2016;4(1):8-16. [Persian]
32. Zhou L, Huang J, He B, Zhang F, Li H. Peach gum for efficient removal of methylene blue and methyl violet dyes from aqueous solution. *Carbohydr Polym* 2014;101:574-81.
33. Gupta N, Kushwaha AK, Chattopadhyaya MC. Application of potato (*Solanum tuberosum*) plant wastes for the removal of methylene blue and malachite green dye from aqueous solution. *Arabian Journal of Chemistry* 2016;9(Supplement 1):S707-S16.
34. Ardekani PS, Karimi H, Ghaedi M, Asfaram A, Purkait MK. Ultrasonic assisted removal of methylene blue on ultrasonically synthesized zinc hydroxide nanoparticles on activated carbon prepared from wood of cherry tree: Experimental design methodology and artificial neural network. *J Mol Liq* 2017;229(Supplement C):114-24.
35. Kavitha D, Namasivayam C. Experimental and kinetic studies on methylene blue adsorption by coir pith carbon. *Bioresour Technol* 2007;98(1):14-21.



Methylene blue removal from aqueous solutions using ferric chloride sludge obtained from the water treatment plant

Mojtaba Afsharnia¹, Mahmud Shams², Ali Akbar Dehghan², Hosein Alidadi², Sedigheh Majidian³, Najmeh Afsharkohan^{*3}

1- Department of Environmental Health Engineering, School of Health, Social Development & Health Promotion Research Center, Gonabad University of Medical Sciences, Gonabad, Iran

2- Department of Environmental Health Engineering, Social Determinants of Health Research Center, School of Health, Mashhad University of Medical Sciences, Mashhad, Iran

3- Student Research Committee Department of Environmental Health Engineering, Gonabad University of Medical Sciences, Gonabad, Iran

Original Article

Received: Jan 4, 2018

Accepted: Oct 4, 2018

***Corresponding Author:**

Najmeh Afsharkohan, Student Research Committee
Department of Environmental Health Engineering, Gonabad University of Medical Sciences, Gonabad, Iran

TEL:

Email:

n.afsharkohan@gmail.com

ABSTRACT

Introduction

Today, synthetic Dye are extensively used different industries such as textiles, pulp, leather, food and cosmetic. Dye containing wastewater to prevent environmental consequences of must be treated effectively. The present work aimed to investigate the potential application of water treatment ferric sludge in the removal of Methylene blue (MB).

Materials and Methods

The present experimental work was done on aqueous synthetic samples and in batch sorption mode. The effects of operating variables (pH, dose, contact time, an initial concentration of color), as well as kinetic and isotherm studies also included in this work. The adsorbent was prepared by drying the waste sludge treatment plant at 105°C.

Results

The maximum MB removal of was observed at a pH of 11, a contact time of 90 minutes, absorbance dose of 4 g/L and 25 mg/L of methylene blue. The conformity of kinetic and equilibrium data by psedu-second order kinetic and Freundlich models demonstrate that the adsorption occurs in heterogeneous and multi-layer.

Conclusion

The experimental studies demonstrate the potential use of dried ferric sludge in methylene blue removal from contaminated samples.

Keywords

ferric chloride sludge, methylene blue, kinetic, isotherm, absorption

► **Please cite this article as:** Afsharnia M, Shams M, Dehghan A, Alidadi H, Majidian S, Afsharkohan N. Methylene blue removal from aqueous solutions using ferric chloride sludge obtained from the water treatment plant. J Neyshabur Univ Med Sci 2019;6(4):78-93.